第８講　酸化還元③（COD・ヨウ素滴定・金属のイオン化傾向・電池）

1　金属のイオン化傾向

金属の単体は還元剤である。それは，電子を捨てて陽イオンになる性質（陽性）をもっているからである。この陽性の強弱を表しているのがイオン化傾向と考えることができる。この性質を利用しているのが電池電気分解であるため，しっかり押さえておこう。

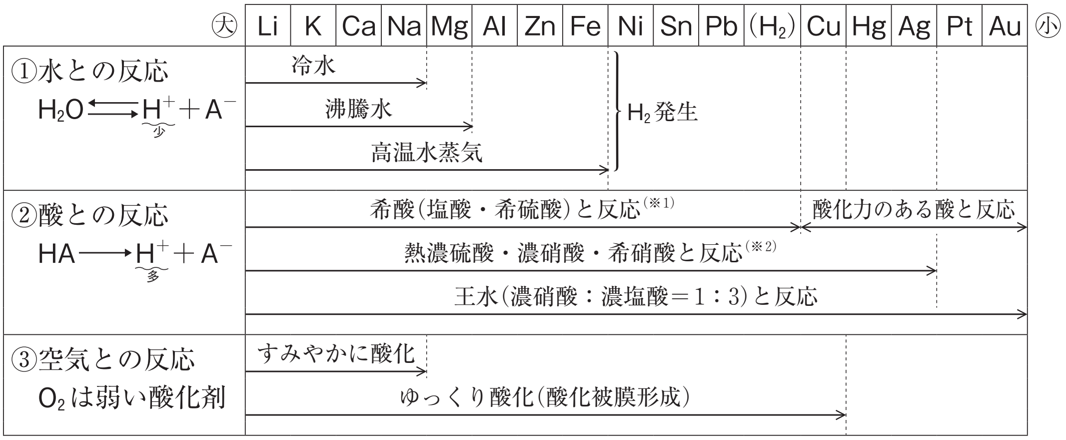
⑴　イオン化傾向

金属の単体が水中で電子を放出し，陽イオンになる性質をイオン化傾向という。
イオン化傾向の異なる金属が存在するとき，イオン化傾向の大きい金属が電子を放出して陽イオンになり，小さい金属がその電子を受け取ることとなる。

例　Cu^{2+} ＋ Zn ⟶ Cu ＋ Zn^{2+}
（Zn から Cu^{2+} へ $2e^-$）

⑵　イオン化列

イオン化傾向の大きい金属から小さい金属へ順に並べたものを金属のイオン化列という。



①水との反応

水はほとんど電離していないため，水素イオンが非常に少なく，極めて弱い酸化剤である。よって水と反応できるのはイオン化傾向の大きい金属のみである。

例　$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$

②酸との反応

酸は水素イオンを多くもつため，イオン化傾向が水素よりも大きい金属は塩酸や希硫酸と反応できる。

例　$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

ただしPbは$PbCl_2$，$PbSO_4$となるため，塩酸や希硫酸とはほとんど反応しない。(※1)
イオン化傾向が水素より小さい金属は酸化力の強い酸と反応することができる（Cu，Hg，Agは濃硝酸，希硝酸，熱濃硫酸と反応。Pt，Auは王水と反応）。

例　$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

ただし，Fe，Ni，Alは不動態となるため，濃硝酸，熱濃硫酸に不溶である。(※2)

③空気（酸素）との反応

酸素は弱い酸化剤であるため，イオン化傾向の大きい金属が反応していく。

例　$4Na + O_2 \longrightarrow 2Na_2O$

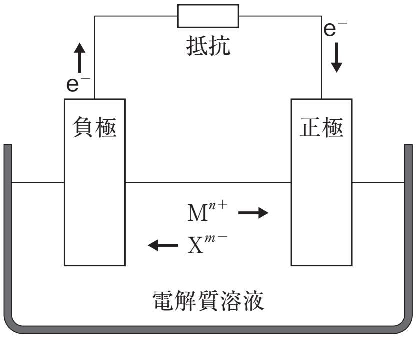
ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

2　電池

ビーカーの中で酸化還元反応が起こっても電流は流れていない。それは酸化反応と還元反応が同じ場所で起こっているからである。酸化反応と還元反応を別々の場所で起こすことにより電流を取り出すことができる。このように，酸化還元反応による化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置が電池である。

(1)　原理



一般にイオン化傾向の異なる２種類の金属（電極）を導線でつなぎ，電解質溶液に浸すと電池が形成される。イオン化傾向の大きい金属は電子を放出して陽イオンになり，イオン化傾向の小さい金属はその電子を受け取る。このとき，電子を放出した電極を負極とよび，電子を受け取った電極を正極とよぶ。

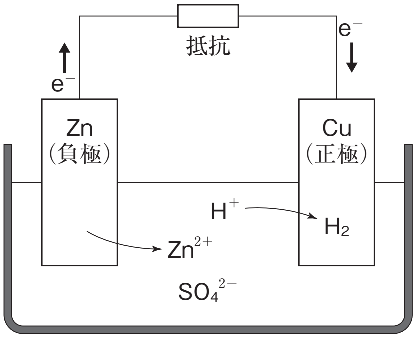
また，正極と負極の電位差を起電力とよぶ。これは，電流を流そうとする力に相当すると考えるとよい。一般に，両電極のイオン化傾向の差が大きいほど起電力も大きくなる。

(2)　代表的な電池

①ボルタ電池　(－)Zn | H_2SO_4aq | Cu(＋)

(－)　$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

(＋)　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$



分極…起電力が減少し，電流が流れにくくなる現象。

　分極を防ぐために加える酸化剤を減極剤という。

減極剤を加えると，正極では減極剤が反応し，新しい電池が形成される。

例：$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

②**ダニエル電池**　(－)Zn｜ZnSO₄aq‖CuSO₄aq｜Cu(＋)

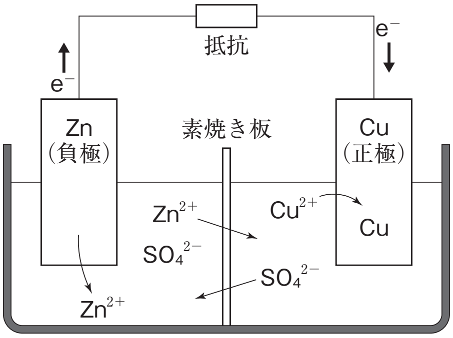
(－)　Zn $\longrightarrow$ Zn^{2+}＋$2e^-$

(＋)　Cu^{2+}＋$2e^-$ $\longrightarrow$ Cu

素焼板…溶液の混合を防ぐ役割。

電気的中性を保つようにイオンが移動していく。

負極側から正極側へZn^{2+}，正極側から負極側へSO_4^{2-}が移動する。



③**鉛蓄電池**　(－)Pb｜H_2SO_4aq｜PbO_2(＋)

(－)　Pb ＋ SO_4^{2-} $\longrightarrow$ $PbSO_4$＋$2e^-$

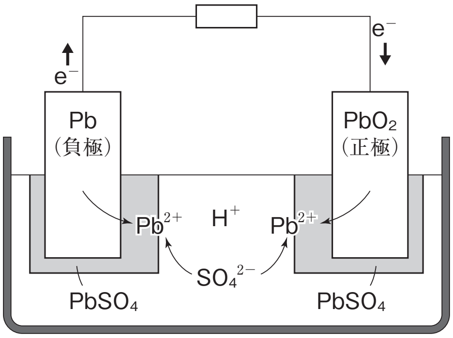
(＋)　PbO_2＋SO_4^{2-}＋$4H^+$＋$2e^-$

$\longrightarrow$ $PbSO_4$＋$2H_2O$

全体　Pb＋PbO_2＋$2H_2SO_4$

$\rightleftarrows$ $2PbSO_4$＋$2H_2O$

放電するとH_2SO_4が減少し，H_2Oが増加するため，H_2SO_4aqの濃度は減少していき，密度が小さくなる。
また，外部電源に接続すると，充電できる。
このように充電できる電池を二次電池とよぶ。



④**燃料電池**

リン酸型　(－)H_2｜H_3PO_4aq｜O_2(＋)

(－)　H_2 $\longrightarrow$ $2H^+$＋$2e^-$

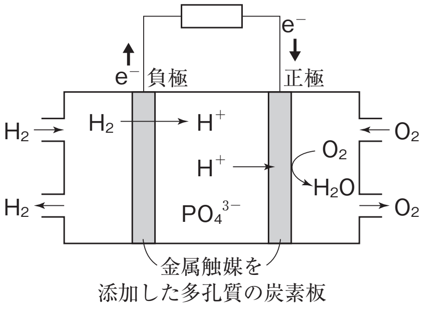
(＋)　O_2＋$4H^+$＋$4e^-$ $\longrightarrow$ $2H_2O$

水酸化カリウム型　(－)H_2｜KOHaq｜O_2(＋)

(－)　H_2＋$2OH^-$ $\longrightarrow$ $2H_2O$＋$2e^-$

(＋)　O_2＋$2H_2O$＋$4e^-$ $\longrightarrow$ $4OH^-$

水素の燃焼により放出されるエネルギーを電気エネルギーにして取り出す電池である。



リン酸型

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第８講　演習問題

1　次の記述を読んで，問い(問1～問3)に答えよ。

化学的酸素要求量(COD，chemical oxygen demand)は，水中の有機物を酸化分解するのに必要とされる酸素の量である。CODの測定法の１つは，次のとおりである。

まず試料水中に含まれる有機物を，過剰の過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えて酸化する。次に，加えた過マンガン酸カリウムと過不足なく反応するシュウ酸ナトリウムを加える。未反応のシュウ酸ナトリウムをさらに過マンガン酸カリウム水溶液で滴定することにより，有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの量が求められる。

この過程における過マンガン酸イオンおよびシュウ酸イオンの反応をe^-を含むイオン反応式で書くと，

過マンガン酸イオンの反応：［　ア　］(1)　　シュウ酸イオンの反応：［　イ　］(2)

となる。

一方，酸素分子の反応はe^-を含むイオン反応式で書くと，

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$　(3)

となる。式(1)と(3)との比較から，試料水中の有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの物質量を酸素の物質量に換算し，COD〔mg/L〕(試料水１L中に含まれる有機物を酸化するのに必要な酸素の質量〔mg〕)を算出する。試料水ＡのCODを求めるため，次の１～４の操作を行った。ただし,試料水Ａには還元性を示す無機化合物は存在しないものとする。

1. コニカルビーカーに試料水Ａを正確に50mLとり，6.0mol/Lの硫酸水溶液を5.0mL加えた。
2. 2.0×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液10mLを［ウ］を用いて正確に量りとり，１のコニカルビーカーに加え，30分間沸騰させた。反応後，過マンガン酸カリウムの色は消えていなかった。
3. ２の溶液の温度を60～80℃とし，5.0×10^{-3}mol/Lのシュウ酸ナトリウム水溶液を正確に10mL加えて振り混ぜると，過マンガン酸カリウムの色が消えた。
4. ［エ］に入れた2.0×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液で，３の溶液を滴定したところ，終点(水溶液が淡赤色を呈する)までに1.50mLを要した。

問１　文中の［ア］，［イ］には適切なイオン反応式を，［ウ］，［エ］には適切な器具名を記入せよ。

問２　試料水ＡのCOD〔mg/L〕はいくらか。有効数字２桁で答えよ。

問３　次の化合物(a)～(e)のうち,試料水に含まれると過マンガン酸カリウムにより酸化され,CODの測定値に影響を及ぼすものすべてを記号で答えよ。

(a) 硫酸鉄(Ⅱ)　(b) 硝酸鉄(Ⅲ)　(c) 過酸化水素　(d) 硫酸ナトリウム
(e) ミョウバン(硫酸カリウムアルミニウム十二水和物)

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

＜Note＞

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

2　次の文を読んで問に答えよ。

以下のような操作を行い，過酸化水素水の濃度を求めた。

操作(1)　濃度不明の過酸化水素水10.0mLを三角フラスコにとり，5%のヨウ化カリウム水溶液10mLを加え，希硫酸で酸性にした後，ゆっくりと振り混ぜた。

操作(2)　操作(1)で得られた溶液にデンプン水溶液を加えた後，5.00×10^{-2}mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液をビュレットから少しずつ滴下したところ，12.0mLで終点となった。

操作(1)で生成したヨウ素はチオ硫酸イオンと次のように反応して消費される。チオ硫酸ナトリウム水溶液の滴定量から過酸化水素水の濃度を求めることができる。

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

問１　操作(2)の反応終了時にみられる色の変化を示せ。

問２　実験の結果から，過酸化水素水のモル濃度を，有効数字3桁で求めよ。

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第８講　確認テスト

1　次の(A)，(B)，(C)に最も適合するものを，それぞれ選択肢から選べ。

ビタミンC(アスコルビン酸，$C_6H_8O_6$)は，下記の化学反応式に示すようにヨウ素と反応しデヒドロアスコルビン酸($C_6H_6O_6$)を生成する。

$$C_6H_8O_6 + I_2 \longrightarrow 2I^- + 2H^+ + C_6H_6O_6$$

この反応は(　A　)であり，この性質を利用してビタミンCは(　B　)に用いられている。この反応はビタミンCの定量に用いることができるが，過マンガン酸カリウムを用いてもビタミンCの定量はできる。(　C　)mol/LのビタミンC水溶液10mLを硫酸で酸性にした0.010mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ，反応の終点に達するまでに20mL要した。

A：①　酸化還元反応　②　中和反応　③　触媒反応
　④　脱水反応　⑤　重合反応

B：①　酸化剤として還元防止剤　②　還元剤として酸化防止剤
　③　酸としてpH調整剤　④　塩基としてpH調整剤
　⑤　脱水剤として乾燥剤

C：①　0.010　②　0.020　③　0.025　④　0.050　⑤　0.10

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第 8 講

1

問 1　ア　MnO_4^-　＋　$8H^+$　＋　$5e^-$　⟶　Mn^{2+}　＋　$4H_2O$

イ　$C_2O_4^{2-}$　⟶　$2CO_2$　＋　$2e^-$

ウ　ホールピペット　　エ　ビュレット

問 2　2.4 mg/L

問 3　(a)・(c)

2

問 1　青紫色から無色に変化する。

問 2　3.00×10^{-2} mol/L

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第８講　確認テスト

1　A　①　　B　②　　C　④

【解説】

A　単体(I_2)が含まれるため，酸化還元反応である。

B　$C_6H_8O_6$が$C_6H_6O_6$に変化することが与えられており，H原子を失っているため，$C_6H_8O_6$自身は酸化されているため，還元剤である(I_2が酸化剤であるから$C_6H_8O_6$は還元剤と考えてもよい)。

C　$C_6H_8O_6 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

であるため，ビタミンC水溶液の濃度をx mol/Lとすると，

$x \times 10 \times 2 = 0.010 \times 20 \times 5$　　$\underline{x = 0.050\,\text{mol/L}}$

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。